

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-192019

(43)Date of publication of application : 27.07.1990

---

(51)Int.Cl.

G11B 5/716

G11B 5/706

---

(21)Application number : 01-260998

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 05.10.1989

(72)Inventor : NOGUCHI HITOSHI  
SAITO SHINJI  
INAMI HIROO  
OGAWA HIROSHI

---

(30)Priority

Priority number : 63261576 Priority date : 19.10.1988 Priority country : JP

---

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase output and S/N in the entire range of high- and low frequency ranges and to improve transfer characteristics by specifying the respective Hc of an upper magnetic layer and a lower magnetic layer and the crystallite sizes of the ferromagnetic powders incorporated in the magnetic layers to specific ranges.

CONSTITUTION: The Hc of the upper magnetic layer of the magnetic recording medium provided with the magnetic layers formed by dispersing the ferromagnetic powders consisting of iron oxide into binders to double constitution is  $\geq 500$ e and  $\leq 1000$ Oe and the crystallite sizes of the ferromagnetic powder incorporated into the upper magnetic layer by an X-ray diffraction method are below 500 $\mu$ m; in addition the average major axis diameter is specified to  $\geq 0.1\mu$ m and  $< 0.25\mu$ m. The Hc of the lower magnetic layer is 0.6 to 1.0 times the Hc of the upper layer and the crystallite sizes of the ferromagnetic powder incorporated in the lower magnetic layer are in a  $\leq 500$  $\mu$ m range and are larger than the crystallite sizes of the upper layer. The average major axis diameter is confined to a range larger than 0.1 $\mu$ m and below 0.25 $\mu$ m. The output and S/N in the high- and low frequency ranges and the transfer characteristics are improved in this way.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-192019

⑤ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)7月27日

G 11 B 5/716  
5/706

7350-5D  
7350-5D

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁)

⑭ 発明の名称 磁気記録媒体

⑯ 特 願 平1-260998

⑰ 出 願 平 1 (1989)10月 5 日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)10月19日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-261576

㉑ 発 明 者 野 口 仁 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内

㉒ 発 明 者 斎 藤 真 二 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内

㉓ 発 明 者 稲 波 博 男 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内

㉔ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

㉕ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外 3 名  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

磁 気 記 録 媒 体

2. 特許請求の範囲

非磁性支持体に酸化鉄もしくはコバルト含有酸化鉄よりなる強磁性粉末を結合剤中に分散させてなる磁性層を重層構成にして設けてなる磁気記録媒体において、上層の磁性層のHcが6500e以上10000e以下で上層の磁性層に含まれる強磁性粉末のX線回折法による結晶子サイズが500Å未満でかつ平均長軸径が0.1μm以上0.25μm未満であり、下層の磁性層のHcは上層の0.6～1.0倍で下層の磁性層に含まれる強磁性粉末の結晶子サイズは500Å以下の範囲で上層より大きく、平均長軸径は0.1μmより大きく、0.25μm未満の範囲で上層より大きいことを特徴とする磁気記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は非磁性支持体と磁性層からなる磁気記

録媒体に関するものであり、特に重層構成の磁性層を有する磁気記録媒体に関するものである。

(従来技術とその課題)

近年、磁気記録の発展にともない、より高画質、高音質の要請が高い。この要請に答えるために磁気記録媒体はこれまで強磁性粉末の微粒子化、磁気記録媒体の高密度化が進められてきた。また、磁気記録媒体が大量に消費されてきて、メディアとして大量に消費されるようになってくるとより安価でできることが要求される。その技術として重層化が上げられる。それは上層で高画質用の特性をもたせ、下層で高音質用の特性をもたせるため適切な強磁性粉末が使用できるからである。また重層化は、その層によって適性な材質を使えるために安価なコストで作製できる特徴も同時に持つ。一方高画質、高音質を達成するためには電磁変換特性、特にRf出力を上げ、ノイズを下げてS/Nを向上させる必要がある。

このためには、強磁性粉末を小さくして単位体積中の強磁性粉末の数を増す必要がある。しかし、

## 特開平 2-192019(2)

単位体積中の強磁性粉末の数を単に増すために強磁性粉末の比表面積を増しても、強磁性粉末の表面に空孔があいたりしていて、実際の粒子サイズは小さくなっていなかったり、短軸と長軸の軸比が小さくなったりすると、上記の目的を達成することが困難であった。

すなわち、空孔が生ずると磁性率の損失が大きくなり、また強磁性粉末と軸比が小さくなると磁気記録媒体の製造時における強磁性粉末の配向性が悪くなる等の問題があった。

また、強磁性粉末を小さくすると、低抵抗力の成分が増すためか、転写特性が悪化して実用に供しなくなるという問題があった。

そこでこれらの問題を解決するために、特開昭63-187419号では最上層に平均長軸粒子長が $0.25\mu\text{m}$ 未満、X線回折法による結晶子サイズが $300\text{\AA}$ 未満で最上層以外の強磁性粉末の平均長軸粒子長が $0.25\mu\text{m}$ 以上、結晶子サイズが $300\text{\AA}$ 以上である底層磁性層を用いることを提案した。しかしながらVHSや $\beta$ などシス

テムのビデオテープでは上層の磁性層のHcが $6500\text{e}$ 以上 $10000\text{e}$ 以下で、かつ下層の磁性層のHcは上層の $0.6\sim 1.0$ 倍であるような範囲が好ましいことがわかった。

しかし下層の平均長軸径が $0.25\mu\text{m}$ 以上の強磁性粉末を用いると、低域でのノイズが上がりS/Nが大幅に低下することがわかった。又、下層の長軸径が $0.25\mu\text{m}$ 以上では表面性が十分に平滑となっておらず、 $Y-S$ 、 $Y-S/N$ も低下する。即ち、本発明の目的は高域及び低域の全帯域において出力及びS/Nが高く、かつ転写特性も良好なビデオ用磁気記録媒体を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は非磁性支持体に酸化鉄もしくはコバルト含有酸化鉄よりなる強磁性粉末を結合剤中に分散させてなる磁性層を重層構成にして設けてなる磁気記録媒体において、上層の磁性層のHcが $6500\text{e}$ 以上 $10000\text{e}$ 以下で上層の磁性層に含まれる強磁性粉末のX線回折法による結晶子

3

サイズが $500\text{\AA}$ 未満でかつ平均長軸径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.25\mu\text{m}$ 未満であり、下層の磁性層のHcは上層の $0.6\sim 1.0$ 倍で下層の磁性層に含まれる強磁性粉末の結晶子サイズは $500\text{\AA}$ 以下の範囲で上層より大きく、平均長軸径は $0.1\mu\text{m}$ より大きく、 $0.25\mu\text{m}$ 未満の範囲で上層より大きいことを特徴とする磁気記録媒体であり、これにより上記課題を解決し、本目的を達成することができる。

ビデオ用磁気記録媒体、例えばVHS、 $\beta$ などのシステムでは上層の磁性層のHcは $6500\text{e}$ 以上 $10000\text{e}$ 以下、好ましくは $7500\text{e}\sim 9500\text{e}$ の範囲である。Hcが $6500\text{e}$ 未満では高域の出力、S/Nが劣る。Hcが $10000\text{e}$ より大きいと顕著に低域の出力、S/Nが低下する。又下層の磁性層のHcが上層の $0.6\sim 1.0$ の値に比べ小さすぎると顕著に転写特性が悪化する。

下層のHcは上層のHcの $0.6\sim 1.0$ 倍が好ましく、特に $0.8\sim 1.0$ 倍が好ましく、 $6$

4

$000\text{e}\sim 8500\text{e}$ が最も好ましい。約 $1.1$ 倍以上では長波長域の電磁変換特性が劣り、約 $0.5$ 倍以下では転写特性が劣るので好ましくない。

このようなHcのシステムにおいては、強磁性粉末の結晶子サイズ、平均長軸径が高域、低域の出力、S/N及び転写特性に大きく影響を及ぼすことがわかった。

すなわち上層の強磁性粉末の結晶子サイズは $500\text{\AA}$ 未満で好ましくは $200\text{\AA}\sim 400\text{\AA}$ 、特に好ましくは $300\text{\AA}\sim 360\text{\AA}$ の範囲である。 $500\text{\AA}$ 以上では高域の出力、S/N、及び低域の出力、S/Nが低下する。このように上層の強磁性粉末の結晶子サイズが大きすぎると単に高域のみならず低域の出力、S/Nにも影響する。下層の強磁性粉末の結晶子サイズは $500\text{\AA}$ 以下であり、好ましくは $300\text{\AA}\sim 480\text{\AA}$ 、特に好ましくは $400\text{\AA}\sim 450\text{\AA}$ の範囲であり、かつ上層の強磁性粉末の結晶子サイズより大きいことが必要である。下層の結晶サイズが小さすぎると分散性が低下し、表面性が悪化するため高域、低域

5

6

の出力、 $S/N$ が低下する。

次に上層の強磁性粉末の平均長軸径は $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.25\mu\text{m}$ 未満であり、好ましくは $0.1\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ の範囲である。平均長軸径が $0.1\mu\text{m}$ 未満では配向性が劣り、 $B_r$ が低下するため高域の出力、 $S/N$ が低下する。 $0.25\mu\text{m}$ 以上だと高域でのノイズが上がり、 $S/N$ が低下しやすい。

一方下層の強磁性粉末の平均長軸径は $0.1\mu\text{m}$ より大きく、 $0.25\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $0.15\mu\text{m}\sim 0.24\mu\text{m}$ の範囲で上層より大きいことが必要である。 $0.1\mu\text{m}$ 未満では転写特性が劣化する。又 $0.25\mu\text{m}$ 以上だと低域の出力、 $S/N$ が顕著に劣化しやすく、又高域の出力、 $S/N$ も劣化しやすい。

〔発明の効果〕

本発明においては上層の磁性層の $H_c$ を $650\text{Oe}$ 以上 $1000\text{Oe}$ 以下にすることによって高、低域の出力、 $S/N$ が向上する。又下層の磁性層の $H_c$ を上層の $0.6\sim 1.0$ 倍にすることによ

り、低域の出力、 $S/N$ が向上すると共に転写特性も改良される。上層の強磁性粉末の結晶子サイズを $500\text{\AA}$ 未満とすることにより低域及び高域の $S/N$ が改良される。下層の結晶子サイズは $500\text{\AA}$ 以下の範囲で上層より大きくすることにより表面性が向上し、高低域の出力、 $S/N$ が顕著に改善される。又上層の強磁性粉末の平均長軸径は $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.25\mu\text{m}$ 未満とすることにより高域、低域の出力、 $S/N$ がかなり改良される。下層の平均長軸径は $0.1\mu\text{m}$ より大きく、 $0.25\mu\text{m}$ 未満の範囲で上層より大きくすることにより低域の出力、 $S/N$ が顕著に改良される。このような特定の範囲の組み合わせにより高域、低域の出力、 $S/N$ 及び転写特性が改良されることは予期せぬ結果であった。

〔発明の詳細な記述〕

本発明で用いた強磁性粉末の結晶子サイズはX線回折法で $(1, 1, 0)$ 面で測定し、Hallの式により求められたものである。又平均長軸径は透過型電子顕微鏡によって測定したものである。

又、本発明に使用する強磁性微粉末としては酸化鉄 $\{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{FeOx} (x=1.33\sim 1.50)\}$ 等もしくは $\text{Co}$ 含有酸化鉄 $\{\text{Co-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{Co-Fe}_3\text{O}_4, \text{Co-FeOx} (x=1.33\sim 1.50)\}$ 等など公知の強磁性粉末が使用できる。尚、前記 $\text{Co}$ 含有酸化鉄とは、 $\text{Co}$ -ドーブもしくは固溶酸化鉄、 $\text{Co}$ -被着酸化鉄等の $\text{Co}$ -変性酸化鉄等を包含するものである。特に好ましいのは、上層、下層共に $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ である。

また、一般的な針状酸化鉄製造では、硫酸第1鉄水溶液に $\text{NaOH}$ 等のアルカリを加え $\text{pH}$ を $10$ 以上に調整しながら加熱し、空気を反応系に吹き込んで酸化を続けて $\alpha\text{-FeOOH}$ を生成する。ここで $\text{pH}$ の値を大きくすると $\alpha\text{-FeOOH}$ の結晶子サイズは大きくなる。その $\alpha\text{-FeOOH}$ を次工程で処理することで、本発明で用いる磁性体の結晶子サイズをコントロールできる。(γ-酸化鉄の製造方法は特別なものでなく、既知ものと同様。)

本発明の磁性層あるいは所望により設けられるバック層に使用されるバインダーとしては従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。

熱可塑性樹脂としては軟化温度が $150^\circ\text{C}$ 以下、平均分子量が $10000\sim 300000$ 、重合度が約 $50\sim 2000$ 程度のもので、例えば塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル共重合体、塩化ビニル塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニルアクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステルアクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル塩化ビニリデン共重合体、アクリル酸エステルスチレン共重合体、メタクリル酸エステルアクリロニトリル共重合体、メタクリル酸エステル塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステルスチレン共重合体、ウレタンエラストマー、ナイロン-シリコン系樹脂、ニトロセルロース-ポリアミド樹脂、ポリフッ酸ビニル、塩化ビニリデンアクリロニトリル共重合体、ブタジエンアクリロニトリル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラ

## 特開平 2-192019(4)

ール、セルロース誘導体（セルロースアセテート、ブチレート、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース、プロピルセルロース、メチルエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アセチルセルロース等）、ステレンブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、クロロビニルエーテルアクリル酸エステル共重合体、アミノ樹脂、各種の合成ゴム系の熱可塑性樹脂及びこれらの混合物等が使用される。

熱硬化性樹脂又は反応型樹脂としては塗布液の状態では20000以下の分子量であり、塗布、乾燥後に加熱することにより、縮合、付加等の反応により分子量は無限大のものとなる。又、これらの樹脂のなかで、樹脂が熱分解するまでの間に軟化又は溶融しないものが好ましい。具体的には例えばフェノール樹脂、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、シリコン樹脂、ア

クリル系反応樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ニトロセルロースメラミン樹脂、高分子量ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、メタクリル酸塩共重合体とジイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとの混合物、尿素ホルムアルデヒド樹脂、低分子量グリコール/高分子量ジオール/トリフェニルメタントリイソシアネートの混合物、ポリアミン樹脂、ポリイミン樹脂及びこれらの混合物等である。

これらの結合剤の単独又は組合わされたものが使われ、ほかに添加剤が加えられる。磁性層の強磁性粉末と結合剤との混合割合は重量比で強磁性微粉末100重量部に対して結合剤5～300重量部、好ましくは10～100重量部、より好ましくは20～40重量部の範囲で使用される。バック層の微粉末と結合剤の混合割合は重量比で微粉末100重量部に対して結合剤30～300重量部、好ましくは40～150重量部の範囲で使用される。添加剤は分散剤、潤滑剤、研磨剤、帯

11

電防止剤、酸化防止剤、溶剤等がくわえられる。

これらの熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂は、主たる官能基以外に官能基としてカルボン酸、スルフィオン酸、スルフェン酸、スルホン酸、燐酸、硫酸、ホスホン、ホスフィン、ホウ酸、硫酸エステル基、燐酸エステル基、これらのアルキルエステル基等の酸性基（これらの酸性基は、Na塩などの形でよい）、アミノ酸類；アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類、アルキルベタイン型等の両性類基、アミノ基、イミノ基、イミド基、アミド基、エポキシ基、等また、水酸基、アルコキシ基、チオール基、ハロゲン基、シリル基、シロキサン基を通常1種以上6種以内含み、各々の官能基は樹脂1gあたり $1 \times 10^{-4} \text{eq} \sim 1 \times 10^{-2} \text{eq}$ 含む事が好ましい。

本発明にもちいるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ナ

12

フチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート類、又当該イソシアネート類とポリアルコールとの生成物、又イソシアネート類の縮合に依って生成した2～15量体のポリイソシアネート等を使用することができる。これらポリイソシアネート類の平均分子量は、100～20000のものが好適である。これらポリイソシアネートの市販されている商品名としては、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、（日本ポリウレタン製）、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、タケネート300S、タケネート500（武田薬品製）、スミジュールT-80、スミジュール44S、スミジュールPF、スミジュールL、スミジュールN、デスジュールL、デスジュールIL、デスモジ

13

14

## 特開平 2-192019(5)

ジュールN、デスジュールHL、デスジュールT65、デスジュール15、デスジュールR、デスジュールRF、デスジュールSL、デスジュールZ4273（住友バイエル社製）等があり、これらを単独若しくは硬化反応性の差を利用して二つ若しくはそれ以上の組み合わせによって使用することができる。又、硬化反応を促進する目的で、水酸基（ブタンジオール、ヘキサジオール、分子量が1000～10000のポリウレタン、水等）、アミノ基（モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン等）を有する化合物や金属酸化物の触媒を併用する事も出来る。これらの水酸基やアミノ基を有する化合物は多官能である事が望ましい。これらのポリイソシアネートはバインダー総量の5～40wt%、好ましくは20～40wt%の範囲で用いられる。

本発明に使用する分散剤としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、ステア

ロール酸等の炭素数10～26個の脂肪酸（R<sub>1</sub>COOH、R<sub>1</sub>は炭素数9～25個のアルキル基）、前記の脂肪酸のアルカリ金属（Li、Na、K、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>等）またはアルカリ土類金属（Mg、Ca、Ba等）、Cu、Pb等から成る金属石鹸、上記脂肪酸の脂肪酸アミド、レシチン等が使用される。この他に炭素数4以上の高級アルコール（ブタノール、オクタールアルコール、ミリスチルアルコール、ステアシルアルコール）及びこれらの硫酸エステル、磷酸エステル、アミン化合物等も使用可能である。また、ポリアルキレンオキサイド及びこれらの硫酸エステル、磷酸エステル、アミン化合物等やスルホ琥珀酸、スルホ琥珀酸エステル等も使用可能である。これらの化合物にはバインダーとの相溶性や特性を変えるためにSi、Fの置換基を導入することも可能である。これらの分散剤は通常一種以上で用いられ、一種の分散剤は結合剤100重量部に対して0.005～20重量部の範囲で添加される。これら分散剤の使用方法は、強磁性微粉末や非磁性微粉末の表面に予

15

め被覆させても良く、また分散途中で添加してもよい。

このほかに分散剤として好ましい化合物としては、カルボン酸、磷酸エステル等の界面活性剤やフッ素系界面活性剤フロラド（Fluorad）FC95、FC129、FC430、FC431を用いる事ができる。

本発明の磁性層あるいはバック層に使用される潤滑剤としては、二硫化モリブデン、窒化硼酸、弗化黒鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉛、二酸化タングステン等の無機微粉末、アクリルスチレン系樹脂微粉末、ベンゾグアナミン系樹脂微粉末、メラミン系樹脂微粉末、ポリオレフィン系樹脂微粉末、ポリエステル系樹脂微粉末、ポリアミド系樹脂微粉末、ポリイミド系樹脂微粉末、ポリ弗化エチレン系樹脂微粉末等の樹脂微粉末、シリコンオイル、脂肪酸変性シリコンオイル、グラファイト、弗化アルコール、ポリオレフィン（ポリエチレンワックス等）、ポリグリコール（ポリエチレ

16

ンオキシドワックス等）、テトラフルオロエチレンオキシドワックス、ポリテトラフルオログリコール、パーフルオロ脂肪酸、パーフルオロ脂肪酸エステル、パーフルオロアルキル硫酸エステル、パーフルオロアルキル磷酸エステル、アルキル磷酸エステル、ポリフェニルエーテル、炭素数10～20の一塩基性脂肪酸と炭素数3～12個の一価のアルコールもしくは二価のアルコール、三価のアルコール、四価のアルコール、六価のアルコールのいずれか1つもしくは2つ以上とから成る脂肪酸エステル類、炭素数10個以上の一塩基性脂肪酸と該脂肪酸の炭素数と合計して炭素数が11～28個と成る一価～六価のアルコールから成る脂肪酸エステル類等の有機化合物潤滑剤が使用できる。又、炭素数8～22の脂肪酸或いは脂肪酸アミド、脂肪酸アルコールも使用できる。これら有機化合物潤滑剤の具体的な例としては、カプリル酸ブチル、カプリル酸オクチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ブチル、ラウリン酸オクチル、ミリスチン酸エチル、ミリスチン酸ブチル、ミリ

17

18

## 特開平 2-192019(6)

ステア酸オクチル、パルミチン酸エチル、パルミチン酸ブチル、パルミチン酸オクチル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸アミル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタンジステアレート、アンヒドロソルビタントリステアレート、アンヒドロソルビタンエチレンオキシドモノステアレート、オレイルオレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコール等が有り単独若しくは組合わせて使用出来る。また本発明に使用される潤滑剤としては所謂潤滑油添加剤も単独若しくは組合わせて使用出来、酸化防止剤（アルキルフェノール等）、錆どめ剤（ナフテン酸、アルケニルコハク酸、ジラウリルフォスフェート等）、油性剤（ナタネ油、ラウリルアルコール等）、極圧剤（ジベンジルスルフィド、トリクレジルフォスフェート、トリブチルホスファイト等）、清浄分散剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、泡どめ剤等がある。これらの潤滑剤は結合剤100重量部

に対して0.05～20重量部の範囲で添加される。

本発明に用いる磁性層あるいはバック層の研磨剤としては一般に使用される研磨作用若しくは琢磨作用をもつ材料で、 $\alpha$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、熔融アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、コランダム、人造ダイヤモンド、 $\alpha$ -酸化鉄、ザクロ石、エメリー（主成分：コランダムと磁鉄鉱）、ガーネット、ケイ石、窒化ケイ素、窒化珪素、炭化モリブデン、炭化珪素、炭化タングステン、チタンカーバイド、クォーツ、トリポリ、ケイソウ土、ドロマイト等で、主としてモース硬度6以上より好ましくはモース硬度8以上の材料が1乃至4種類の組合わせて使用される、これらの研磨剤は平均粒子サイズが0.005～5ミクロンの大きさのものが使用され、特に好ましくは0.01～2ミクロンである。これらの研磨剤は結合剤100重量部に対して0.01～20重量部、好ましくは1～15重量部の範囲で添加される。

19

本発明の分散、混練、塗布の際に使用する有機溶媒としては、任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン等のケトン系；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノールなどのアルコール系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコールモノエチルエーテル等のエステル系；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル系；ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、スチレンなどのタール系（芳香族炭化水素）；メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロルベンゼン等の塩素化炭化水素、N、N-ジメチルホルムアルデヒド、ヘキサンのものが使用できる。

20

混練の方法には特に制限はなく、また各成分の添加順序などは適宜設定することができる。磁性塗料およびバック層塗料の調製には通常の混練機、例えば、二本ロールミル、三本ロールミル、ボールミル、ペブルミル、トロンミル、サンドグライNDER、ゼグバリ（Seggari）、アトラクター、高速インペラー、分散機、高速ストーンミル、高速度衝撃ミル、ディスパー、ニーダー、高速ミキサー、リボンブレンダー、コニーダー、インテンシブミキサー、タンブラー、ブレンダー、ディスパーザー、ホモジナイザー、単軸スクレーパー押し出し機、二軸スクレーパー押し出し機、及び超音波分散機などを用いることができる。混練分散に関する技術の詳細は、T. C. PATTON 著（デー、シー、パットン）"Paint Flow and Pigment Dispersion"（ペイントフローアンドピグメントディスパージョン）1964年John Wiley & Sons 社発行（ジョンウイリーアンドサンズ）や田中信一著「工業材料」25巻37（1977年）などや当該母語の引用文献

21

22

## 特開平 2-192019(7)

に記載されており、連続処理の爲これらの混練分散機を適宜組み合わせ送液し塗布する。また、米国特許第 2581414 号及び同第 2855156 号などの明細書にも記載がある。本発明においても上記の書籍や当該書籍の引用文献などに記載された方法に準じて混練分散を行い磁性塗料およびバック層塗料を調製することができる。

磁性層の形成は上記の組成などを任意に組合せて有機溶媒に溶解し、塗布溶液として支持体上に塗布・乾燥する。テープとして使用する場合には支持体の厚み 2.5~100 ミクロン程度、好ましくは 3~70 ミクロン程度が良い。ディスクもしくはカード状の場合は厚みが 0.03~1.0 mm 程度であり、ドラムの場合は円筒状で用いる事も出来る。基材としてはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリプロピレン、ポリエチレン等ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート等のセルロース誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂類、

ポリカーボネート、ポリアミド、ポリスルホン等のプラスチックのほかアルミニウム、銅等の金属、ガラス等のセラミックス等も使用出来る。これらの支持体は塗布に先立って、コロナ放電処理、プラズマ処理、下塗処理、熱処理、除塵埃処理、金属蒸着処理、アルカリ処理をおこなってもよい。

支持体上へ前記の磁性層ならびにバック層を塗布する方法としてはエアードクターコート、ブレードコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビアコート、キスコート、キャストコート、スプレコート、バーコート、スピンコート等が利用出来、その他の方法も可能であり、これらの具体的説明は後述書店発行の「コーティング工業」253頁~277頁（昭和 46. 3. 20. 発行）に詳細に記載されている。特に、本発明の場合、下層用塗液と上層用塗液を湿潤状態で重畳して塗布するいわゆるウエットオンウエット塗布方式が好ましい。

ウエットオンウエット方式としては特開昭 61

23

-139929 号公報に記載の塗布方法を用いることができる。

また、上記の強磁性粉末と結合剤の分散方法および支持体への塗布方法などの詳細は特開昭 54-46011 号および同 54-21805 号等の各公報に記載されている。

このような方法により、支持体上に塗布された磁性層は必要により層中の磁性粉末を直ちに乾燥しながら所望の方向へ配向させる処理を施したのち、形成した磁性層を乾燥する。このときの支持体の搬送速度は、通常 10 m/分~1000 m/分でおこなわれ、乾燥温度が 20℃~130℃で制御される。又必要により、例えば、米国特許第 3473960 号明細書に記載の表面平滑化加工を施したり、所望の形状に裁断したりして、本発明の磁気記録体を製造する。これらの製造方法はファイラの表面処理、混練・分散、塗布、熱処理、カレンダー、放射線照射 (EB) 処理、表面研削処理、裁断の工程を連続して行う事が好ましい。また必要に応じて幾つかに工程を分ける事ができ

24

る。

これらの工程においては、温度、湿度が制御され、温度は 10℃~130℃、湿度は空気中の水分量で表すと、5 mg/m<sup>2</sup>~20 mg/m<sup>2</sup>である。これらは、例えば、特公昭 40-23625 号公報、特公昭 39-28368 号公報、米国特許第 3473960 号明細書、等にしめされている。又、特公昭 41-13181 号公報にしめされる方法はこの分野における基本的、且つ重要な技術と考えられている。

以下に本発明を実施例により更に具体的に説明する。ここに示す成分、割合、操作順序等は本発明の精神から逸脱しない範囲において変更しうるものであることは本業界に携わるものにとっては容易に理解されることである。

従って、本発明は下記の実施例に制限されるべきではない。尚、実施例及び比較例中の部は重量部をしめす。

(実施例)

C<sub>0</sub>-FeO<sub>x</sub> (x=1.45, Hc、結晶子サ

25

26



## 特開平 2-192019(8)

イズ、平均長軸径については表-1)

100部

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体(スルホン酸基  
0.25%含有、重合度400) 15部ポリエステルポリウレタン(スルホン酸基0.1  
%含有) 5部ポリイソシアネート(コロネート L) 6.7部  
導電性カーボン(10mm $\mu$ ) 10部

オレイン酸 2部

酢酸ブチル 20部

MEK 80部

上記の組成で調液した塗布液を、単層及び重層  
塗布をおこなった。ここで単層の膜厚は4 $\mu$ 、重  
層では上層0.5 $\mu$ 、下層3.5 $\mu$ とした。また  
使用した支持体は14 $\mu$ 厚のPETとした。

得られた試料の各特性を下記の方法により評価  
し、その結果を表-1に記載した。

Y-S(高域変換特性)・・・50%white  
の映像信号を基準録画電流で記録し、そ  
の再生出力のエンベロープの平均値をオ

シロスコープで測定し、(1)式により

算出した。

C-S(低域変換特性)・・・カラー一色信号の  
映像信号を基準録画電流で記録し、上記  
と同様な方法で算出した。

再生出力感度(dB)=20log<sub>10</sub>V/V。

・・・(1)

V:平均値 V:比較例7-1の平均値

Y-S/N・・・シバツク製ノイズメーター

(925R)を使用し、基準テープを比  
較例7-1とし、S/N比の差を求めた。

ハイパスフィルター10KHz、ローパ  
スフィルター4.2MHzでノイズレ  
ベルを測定した。使用したVTRは松下N  
V-8200である。

C-S/N・・・シバツク製ノイズメーター

(925R)を使用し、ハイパスフィル  
ター10KHz、ローパスフィルター5  
00KHzAMでおこなった。VTRは  
松下NV-8200を使用した。比較例

27

28

7-1を基準(0dB)として比較した。  
S/P(転写特性)・・・規定入力レベルより  
10dB高いレベルで1kHzの正弦波  
信号を無信号、1kHz、無信号(リ  
ール約10回転)、1kHz(リール1回  
転以内)、無信号の順で数回くり返す  
要領で録音し、温度30 $\pm$ 0.5 $^{\circ}$ Cで  
48時間放置した。その再生出力レベル  
と、1kHzの帯域フィルタを通した無  
信号部分の最大転写信号レベルを、そ  
れぞれ測定して、次式により算出した。  
転写(dB)=A-B  
A:録音した1kHzの再生出力レベル  
(dBs)  
B:最大転写信号レベル(dBs)

表-1

		上層				下層				比較例			
		Hc	$\theta$ e	A	長軸径 $\mu$	Hc	$\theta$ e	A	長軸径 $\mu$	Y-S (dB)	Y-S/N (dB)	C-S (dB)	S/P (dB)
比較例 1-1	1-1	630	650	380	0.2	400	450	450	0.24	+2.5	+2.8	+3.2	+3.5
比較例 1-2	1-2	650	650	380	0.2	400	450	450	0.24	+3.0	+3.5	+3.2	+3.5
比較例 1-3	1-3	650	650	380	0.2	400	450	450	0.24	+3.2	+3.7	+3.1	+3.4
比較例 1-4	1-4	650	650	380	0.2	400	450	450	0.24	+3.4	+3.8	+3.0	+3.3
比較例 1-5	1-5	650	650	380	0.2	400	450	450	0.24	+3.5	+3.9	+2.9	+3.2
比較例 2-1	2-1	650	650	380	0.2	400	450	450	0.24	+3.5	+3.9	+2.5	+2.8
比較例 2-2	2-2	650	650	380	0.2	400	450	450	0.24	+3.2	+3.6	+3.3	+3.6
比較例 2-3	2-3	650	650	380	0.2	400	450	450	0.24	+3.3	+3.7	+3.2	+3.5
比較例 2-4	2-4	650	650	380	0.2	400	450	450	0.24	+3.2	+3.6	+3.1	+3.4
比較例 2-5	2-5	650	650	380	0.2	400	450	450	0.24	+3.2	+3.7	+3.1	+3.4
比較例 2-6	2-6	650	650	380	0.2	400	450	450	0.24	+3.3	+3.8	+2.9	+3.2

29

30

表-1のつづき

	上層				下層				層			
	Hc	結晶子サイズ	長軸径	$\mu$	Hc	結晶子サイズ	長軸径	$\mu$	Y-S	Y-S/N	C-S	C-S/N
	(Oe)	(Å)	(Å)		(Oe)	(Å)	(Å)		(dB)	(dB)	(dB)	(dB)
比較例 2-1	700	360	0.2		720	450	0.24		+3.2	+3.7	+2.5	+2.7
実施例 3-1	700	200			650	450	0.24		+3.5	+3.9	+3.3	+3.6
3-2		300							+3.3	+3.8	+3.2	+3.5
3-3		360							+3.2	+3.7	+3.1	+3.4
3-4		440							+3.0	+3.5	+3.0	+3.3
比較例 3-2		520							+2.9	+2.9	+2.8	+3.0
比較例 4-1		500							+2.8	+3.3	+2.8	+2.9
実施例 4-1	700	360			650	400	0.24		+3.2	+3.7	+3.1	+3.4
4-2						450			+3.1	+3.6	+3.0	+3.3
4-3						500			+3.0	+3.5	+2.7	+2.9
比較例 4-2						550			+2.8	+3.3	+2.5	+2.6

3 1

上表より明らかなごとく、高域の感度、出力に影響するのは主に上層の強磁性粉末であるが、Hcが小さすぎたり、結晶子サイズ、平均長軸径が大きすぎると劣化しやすい。しかし特に著しいのは上層の磁性層のHcが大きすぎる場合であり、このような効果は従来あまり考えられなかったものである。

低域の出力、感度に主に影響するのは下層の強磁性粉末であり、Hcが大きすぎたり、結晶子サイズ、平均長軸径が大きすぎたりすると顕著に劣化する。逆に言えば本発明の範囲で顕著に改良されるということである。又これは単に下層のみならず、上層の強磁性粉末のHc、結晶子サイズ、平均長軸径も大きすぎると劣化しやすい傾向があり、本発明の範囲内では上層の強磁性粉末も低域の出力、感度の改良効果があり、従来知られていなかった効果である。

又転写効果に対しては従来微粒子にすると劣化することが知られており、本発明においても上層、下層の強磁性粉末の結晶子サイズや平均長軸径を

表-1のつづき

	上層				下層				層			
	Hc	結晶子サイズ	長軸径	$\mu$	Hc	結晶子サイズ	長軸径	$\mu$	Y-S	Y-S/N	C-S	C-S/N
	(Oe)	(Å)	(Å)		(Oe)	(Å)	(Å)		(dB)	(dB)	(dB)	(dB)
比較例 5-1	700	360	0.08		650	450	0.24		+2.6	+3.0	+3.0	+3.1
実施例 5-1	700	360	0.1		650	450	0.24		+3.0	+3.5	+3.0	+3.3
5-2			0.22						+3.2	+3.7	+3.1	+3.4
5-3			0.28						+3.0	+3.5	+3.0	+3.3
比較例 5-2			0.28						+2.9	+3.0	+2.8	+3.0
比較例 6-1	700	360	0.2		650	450	0.15		+3.0	+3.3	+3.0	+3.3
実施例 6-1							0.22		+3.3	+3.8	+3.2	+3.6
6-2							0.24		+3.2	+3.7	+3.1	+3.4
比較例 6-2							0.28		+3.0	+3.3	+3.0	+3.3
7-1	700	360	0.2						0.0	0.0	0.0	0.0
7-2	650	450	0.25						-1.0	-2.0	-1.0	-2.5

3 2

小さくしすぎると劣化しやすい。しかし、意外にも転写特性に大きく影響するのは下層の磁性層のHcが小さすぎる場合であり、本発明の範囲の顕著な改良効果が明白である。

代理人 弁理士(8107)佐々木 清 隆  
(ほか3名)



3 3

3 4

特開平 2-192019(10)

第 1 頁の続き

⑦発 明 者 小 川 博 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 12 番 1 号 富士写真フイルム  
株式会社内